

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2003 年 9 月 18 日 (18.09.2003)

PCT

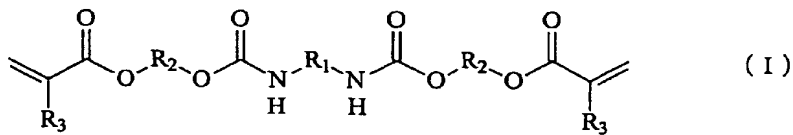
(10) 国際公開番号
WO 03/077243 A1

- (51) 国際特許分類: G11B 7/24 (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ティーディーケー株式会社 (TDK CORPORATION) [JP/JP]; 〒103-8272 東京都中央区日本橋一丁目 13 番 1 号 Tokyo (JP). 三菱レイヨン株式会社 (MITSUBISHI RAYON CO., LTD.) [JP/JP]; 〒108-8506 東京都港区港南一丁目 6 番 4 1 号 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP03/02763
- (22) 国際出願日: 2003 年 3 月 10 日 (10.03.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2002-65212 2002 年 3 月 11 日 (11.03.2002) JP
- (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 平田 秀樹 (HIRATA, Hideki) [JP/JP]; 〒103-8272 東京都中央区日本橋一丁目 13 番 1 号 ティーディーケー株式会社内 Tokyo (JP). 小巻 壮 (KOMAKI, Tsuyoshi) [JP/JP]; 〒103-8272 東京都中央区日本橋一丁目 13 番 1 号

[続葉有]

(54) Title: OPTICAL INFORMATION MEDIUM

(54) 発明の名称: 光情報媒体

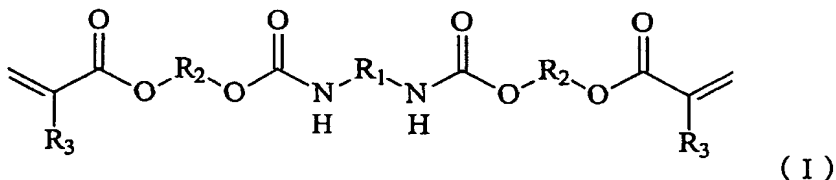


(57) Abstract: An optical information medium which is prepared by curing a composition comprising a urethane di(meth)acrylate (A) having the formula (I): (I) wherein R₁ represents an alicyclic diisocyanate residue, R₂ represents

an alkylene group or an organic group containing a cycloalkyl group or an ester bonding, and R₃ represents a hydrogen atom or a methyl group, and another urethane di(meth)acrylate (B) except (A), and exhibits a tensile modulus of elasticity at 25°C of 600 to 1300 MPa and a light transmittivity at a wave length of 400 nm of 80 % or higher.

(57) 要約:

式 (I) のウレタンジ (メタ) アクリレート (A) と、それ以外のウレタンジ (メタ) アクリレート (B) を含む組成物を硬化した、25°Cにおける引張弾性率が600~1300MPa、波長400nmの光透過率が80%以上である光透過層を有する光情報媒体 (式中R₁=脂環式ジイソシアネート残基、R₂=アルキレン基、若しくは、シクロアルキル基又はエステル結合を含む有機基、R₃=H又はメチル基)。





ティーディーケイ株式会社内 Tokyo (JP). 丑田 智樹 (USHIDA,Tomoki) [JP/JP]; 〒103-8272 東京都 中央区 日本橋一丁目 1 3 番 1 号 ティーディーケイ株式会社内 Tokyo (JP). 藤本 寿一 (FUJIMOTO,Juichi) [JP/JP]; 〒461-8677 愛知県 名古屋市東区 砂田橋四丁目 1 番 6 0 号 三菱レイヨン株式会社商品開発研究所内 Aichi (JP). 葉山 康司 (HAYAMA,Kouji) [JP/JP]; 〒461-8677 愛知県 名古屋市東区 砂田橋四丁目 1 番 6 0 号 三菱レイヨン株式会社商品開発研究所内 Aichi (JP).

- (74) 代理人: 宮崎 昭夫, 外(MIYAZAKI,Teruo et al.); 〒107-0052 東京都 港区 赤坂 1 丁目 9 番 2 0 号 第 1 6 興和ビル 8 階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): CN, KR, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 *PCT* ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明細書
光情報媒体

技術分野

5 本発明は、再生専用光ディスク、光記録ディスク等の光情報媒体に関するものであり、さらに詳しくは、機械的強度に優れた透明硬化物層を形成しうる活性エネルギー線硬化性組成物を硬化せしめて得た、特に、青色光に対して透明な光透過層を有する光情報媒体に関する。

背景技術

近年、動画情報等の膨大な情報を記録ないし保存する情報記録の媒体として再生専用光ディスクや光記録ディスク等の光情報媒体が多く用いられるようになってきた。その中の一つとして、例えば、コンパクトディスクは、微細な凹凸ピット列を形成したポリカーボネート等の透明基板上に、金属薄膜等で反射層を形成し、この反射層の劣化を防ぐために5～20 μm程度の膜厚の有機保護層を設けた構造であることが一般的である。

一方で、近年、記録容量を高めるために、例えば、特開平8-212597号公報にて記載されるような、透明基板2枚を貼り合わせた光ディスク、いわゆるDVD（デジタルビデオディスクまたはデジタルバーサタイルディスク）が広く、普及しつつある。

さらに、DVDよりも記録容量を向上させ、高品位の動画情報等を長時間記録することが可能な高密度型光ディスクとして、特開平8-235638号公報記載の光情報媒体が提案されている。この高密度型光ディスクは、プラスチック等で形成される透明または不透明の支持体基板上に記録層を形成し、次いで記録層上に約100 μ mの光透過層を積層してなり、光透過層を通して記録光および／または再生光が入射するように使用される光情報媒体である。

また、高密度型光ディスクについては、特開平11-273147号公報記載のとおり、従来のコンパクトディスクやDVD等の光情報媒体の記録および／または再生に用いられた赤色レーザーより短波長の、例えば波長400nmのレー

ザー光を利用する短波長記録により、更に高密度化する提案がなされている。

- 光透過層の形成方法としては、特開平 8-235638 号公報に記載されているような、例えば、（１）ポリカーボネート等の熱可塑性プラスチックフィルムまたはガラス板を紫外線硬化性樹脂を用いて記録層上に貼り付ける方法、（２）
- 5 紫外線硬化性樹脂を記録層上にスピコート法により塗布した後に、紫外線を照射して光透過層を得る方法等が挙げられる。

- 特開平 8-235638 号公報に記載される前記（１）の光透過層形成方法においては、熱可塑性透明プラスチックフィルムを使用する場合、その耐擦傷性に劣るという課題があり、ガラス板を貼り付ける場合には、耐擦傷性には優れるものの、重量が重く取り扱い性に劣るという課題がある。また、外部からの衝撃によりガラス製光透過層が容易に割れてしまうといった課題もある。
- 10

- また、前記（２）の光透過層形成方法においては、使用可能な紫外線硬化性樹脂として、特開平 3-131605 号公報等に記載される紫外線硬化性樹脂がある。しかし、この硬化性樹脂を用いて光透過層を形成した場合、耐擦傷性は上述
- 15
- のようなプラスチック製透明フィルムより良好となるものの、波長 400 nm 程度の光に対する透過率が低いので短波長記録が困難であり、また、硬化性樹脂の硬化収縮率が高いので光ディスクに大きな反りが生じるという、実用上の課題がある。

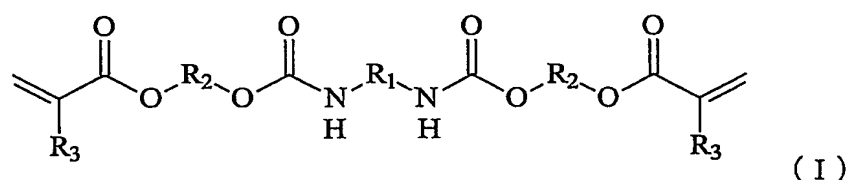
20 発明の開示

本発明は、上述した各従来技術の課題を解決すべくなされたものである。すなわち、本発明の目的は、優れた透明性を有し、かつ優れた耐磨耗性、記録膜保護性能、および機械特性を有する光透過層を備えた光情報媒体を提供することにある。

- 25 本発明者らは上記課題を解決するために鋭意検討した結果、光透過層として、特定の活性エネルギー線硬化性組成物を硬化させて得た特定範囲の弾性率および光透過率を有する硬化物を用いることが非常に有効であることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は、支持基体上に情報記録面を有し、この情報記録面上に光

透過層を有し、この光透過層を通して記録光および／または再生光が入射するように使用される光情報媒体であって、前記光透過層が、下記一般式（I）で表されるウレタンジ（メタ）アクリレート化合物（A）と、該化合物（A）以外のウレタンジ（メタ）アクリレート化合物（B）とを含有する活性エネルギー線硬化性組成物の硬化物であり、該硬化物の25℃における引張弾性率が600MPa以上1300MPa以下、且つ波長400nmにおける光透過率が80%以上であることを特徴とする光情報媒体である。



（式中、R₁は脂環式ジイソシアネート残基を示し、R₂はアルキレン基、若しくは、シクロアルキル基またはエステル結合を含む有機基を示し、R₃は水素原子またはメチル基を示す。）

なお、本発明において「（メタ）アクリレート」とは、アクリレートとメタクリレートの総称である。

15 発明を実施するための最良の形態

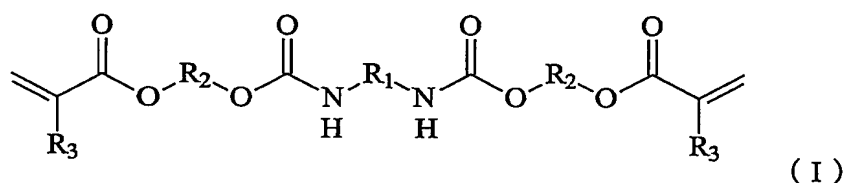
本発明の光情報媒体は、支持体基板上に情報記録面を有し、この情報記録面上に光透過層を有するという構造を具備し、この光透過層を通して記録光および／または再生光が入射するように使用されるものである。

本発明に使用する支持体基板としては、光透過率や複屈折などの光学的特性が要求されず、情報ピットまたは案内溝を正確に転写でき、機械的強度が十分である基板が好ましい。例えば、金属、ガラス、セラミックス、プラスチック等の材料が使用可能である。特に、従来の光ディスク製造プロセスを利用できることから、ポリメチルメタクリレート、ポリカーボネート、アモルファスポリオレフィン等の熱可塑性樹脂が好適である。

25 本発明の光情報媒体は、情報記録面として記録層を有する。この記録層の材料は特に限定されず、読み取り専用型媒体、相変化型記録媒体、ピット形成タイプ

記録媒体、光磁気記録媒体等に適用可能な材料を必要に応じて使用すればよい。
 例えば、金、銀、銀合金、アルミ、アルミ合金、銀・In・Te・Sb合金、
 銀・In・Te・Sb・Ge合金、Ge・Sb・Te合金、Ge・Sn・Sb・Te合金、Sb・Te合金、Tb・Fe・Co合金、色素等が使用可能であ
 る。また、記録層の少なくとも一方の側に、記録層の保護や光学的効果を目的と
 してSiN、ZnS、SiO₂等の誘電体を設けることも可能である。

本発明の光情報媒体は、情報記録面上に光透過層を有する。この光透過層は、
 下記一般式 (I)



(式中、R₁は脂環式ジイソシアネート残基を示し、R₂はアルキレン基、若しくは、シクロアルキル基またはエステル結合を含む有機基を示し、R₃は水素原子またはメチル基を示す。)

で表されるウレタンジ(メタ)アクリレート化合物(A)と、化合物(A)以外のウレタンジ(メタ)アクリレート化合物(B)とを含有する活性エネルギー線硬化性組成物の硬化物であり、この硬化物の25℃における引張弾性率は600 MPa以上1300 MPa以下、且つ波長400 nmにおける光透過率は80%以上である。

一般式(I)で表されるウレタンジ(メタ)アクリレート化合物(A)は、硬化性組成物の硬化物の強度を向上させるための成分である。このウレタンジ(メタ)アクリレート化合物(A)は、例えば、脂環式ジイソシアネート化合物に水酸基含有(メタ)アクリレートを付加させることにより合成可能である。

脂環式ジイソシアネート化合物としては、例えば、イソホロンジイソシアネート、ビス(4-イソシアナトシクロヘキシル)メタン、1,2-水添キシリレンジイソシアネート、1,4-水添キシリレンジイソシアネート、水添テトラメチルキシリレンジイソシアネート、ノルボルナンジイソシアネート等が挙げられる。
 なかでも、硬化物の強度が良好であることから、イソホロンジイソシアネート、

ビス（４－イソシアナトシクロヘキシル）メタンが好ましい。これらは１種を単独で、または２種以上を併用して用いることができる。

脂環式ジイソシアネート化合物に付加させる水酸基含有（メタ）アクリレートとしては、具体的には、分子内に１個の（メタ）アクリロイルオキシ基、および分子内に少なくとも１個のヒドロキシ基を有するヒドロキシ基含有（メタ）アクリル酸エステルであればよく、特に限定されない。その具体例としては、２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、４－ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、６－ヒドロキシヘキシル（メタ）アクリレート、シクロヘキサンジメタノールモノ（メタ）アクリレート等のヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートや、これらのカプロラクトン付加物等が挙げられる。これらは１種を単独で、または２種以上を併用して用いることができる。なかでも、低粘度であることから、２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、４－ヒドロキシブチル（メタ）アクリレートが特に好ましい。

脂環式ジイソシアネート化合物に水酸基含有（メタ）アクリレートを付加させる手法は、特に限定されず、従来から知られるウレタン（メタ）アクリレート合成手法を使用できる。具体的には、例えば、フラスコ内に、２～２．２モルの水酸基含有（メタ）アクリレートおよびジブチル錫ジラウレート等の公知の触媒を総仕込量に対して１００～３００ｐｐｍ混合し、フラスコ内温度を４０～６０℃に保ちながら、滴下ロートを用いて１モルのジイソシアネートを２～６時間かけて滴下すればよい。

本発明において（Ａ）成分の使用割合は、硬化物の機械的強度を向上させるためには、（Ａ）成分、（Ｂ）成分および（Ｃ）成分の合計１００質量部を基準として５質量部以上が好ましく、光情報媒体の反りの観点からは３０質量部以下であることが好ましい。さらに、下限については１０質量部以上が特に好ましく、上限については２５質量部以下が特に好ましい。

本発明に用いるウレタンジ（メタ）アクリレート化合物（Ｂ）は、上述した一般式（Ｉ）で表されるウレタンジ（メタ）アクリレート化合物（Ａ）以外のウレタンジ（メタ）アクリレート化合物である。この（Ｂ）成分は、硬化性組成物に

低収縮性を発現させるための成分であり、(A)成分と共に用いて硬化させることで、得られる光透過層に強靱性を与える成分である。

(B)成分として使用可能なウレタンジ(メタ)アクリレートとしては、例えば、イソシアネート化合物、多価アルコールおよび水酸基含有(メタ)アクリレートから合成した化合物が挙げられる。

(B)成分を合成するために使用するイソシアネート化合物としては、例えば、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ビス(4-イソシアナトシクロヘキシル)メタン、ビス(4-イソシアナトフェニル)メタン、ビス(3-クロロ-4-イソシアナトフェニル)メタン、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、トリス(4-イソシアナトフェニル)メタン、1,2-キシリレンジイソシアネート、1,4-キシリレンジイソシアネート、1,2-水添キシリレンジイソシアネート、1,4-水添キシリレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、水添テトラメチルキシリレンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ノルボルナンジイソシアネート等のジイソシアネート類が挙げられる。これらは1種を単独で、または2種以上を併用して用いることができる。なかでも、硬化物層に優れた靱性と難黄変性を付与できることから、イソホロンジイソシアネート、ビス(4-イソシアナトシクロヘキシル)メタン、1,2-水添キシリレンジイソシアネート、1,4-水添キシリレンジイソシアネート、水添テトラメチルキシリレンジイソシアネート、ノルボルナンジイソシアネート等の脂環族骨格のジイソシアネート化合物が好ましい。

(B)成分を合成するために使用する多価アルコールは、特に限定されず、例えば、従来より市販されている各種の多価アルコール類が使用可能である。その具体例としては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリブチレングリコール、1-メチルブチレングリコール等のポリエーテルポリオール類；ネオペンチルグリコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、1,6-ヘキサンジオール、1,4-ブタンジオール、1,9-ノナンジオール、1,10-デカンジオール、3-メチルペンタンジオール、2,4-ジエチルペンタンジオール、トリシクロデカンジメタノール、1,4-シ

- クロヘキサンジメタノール、1,2-シクロヘキサンジメタノール、1,3-シクロヘキサンジメタノール、シクロヘキサンジオール、水添ビスフェノールA、ビスフェノールA、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等のアルコール類；これらアルコール類に、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド等のアルキレンオキサイドを付加したポリエーテル変性ポリオール類；これら多価アルコール類と、コハク酸、フタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、テレフタル酸、アジピン酸、アゼライン酸、テトラヒドロフタル酸等の多塩基酸類またはこれら多塩基酸の酸無水物類との反応によって得られるポリエステルポリオール類；これら多価アルコール類と、 ϵ -カプロラクトン、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、 δ -バレロラクトン等のラクトン類との反応によって得られるポリラクトンポリオール類；これら多価アルコール類および多塩基酸類と、 ϵ -カプロラクトン、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、 δ -バレロラクトン等のラクトン類との反応によって得られるラクトン変性ポリエステルポリオール類；ポリカーボネートジオール類；ポリブタジエンジオール類等が挙げられる。これらは1種を単独で、または2種以上を併用して用いることができる。

- 多価アルコールは、低収縮性の観点から重量平均分子量が400以上であることが好ましく、低粘度性の観点から2000以下であることが好ましい。また、ポリブチレングリコール、ポリカプロラクトンポリオール類、ポリエステルポリオール類、ポリカーボネートジオール類は、強伸度バランスに優れることから特に好ましい。

- (B) 成分を合成するために使用する水酸基含有(メタ)アクリレートは、具体的には、分子内に少なくとも1個の(メタ)アクリロイルオキシ基、および分子内に少なくとも1個のヒドロキシ基を有するヒドロキシ基含有(メタ)アクリル酸エステルであればよく、特に限定されない。その具体例としては、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、6-ヒドロキシヘキシル(メタ)アクリレート、シクロヘキサンジメタノールモノ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ

(メタ) アクリレート等の (メタ) アクリレート類や、これらのカプロラク톤の付加物等が挙げられる。これらは1種を単独で、または2種以上を併用して用いることができる。なかでも、低粘度であることから、2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、4-ヒ
5 ドロキシブチル (メタ) アクリレートが特に好ましい。

ウレタンジ (メタ) アクリレート化合物 (B) の合成手法は、特に限定されず、従来から知られるウレタン (メタ) アクリレート合成手法を使用できる。具体的には、例えば、フラスコ内に、2モルのジイソシアネートおよびジブチル錫ジラ
10 ウレート等の公知の触媒を総仕込量に対して100～300 ppmを混合し、フラスコ内温度を40～60℃に保ちながら、滴下ロートを用いて1モルのジオール化合物を2～4時間かけて滴下して、ウレタンプレポリマーを得る。その後、得られたウレタンプレポリマー末端に残存するイソシアネート基に、当量のヒドロキシ基含有 (メタ) アクリル酸エステルを滴下し、フラスコ内温60～75℃で付加反応させればよい。

15 ウレタンジ (メタ) アクリレート化合物 (B) の重量平均分子量は、硬化性組成物の低収縮性の観点から1000以上が好ましく、硬化性組成物を低粘度化して塗布作業性を良好にするためには10000以下が好ましい。さらに、下限については2000以上が好ましく、上限については7000以下が好ましい。

本発明において、(B) 成分の使用割合は、硬化性組成物の低収縮性の観点か
20 ら、(A) 成分、(B) 成分および(C) 成分の合計100質量部を基準として30質量部以上が好ましく、硬化性組成物を低粘度化して塗布作業性を良好にするためには90質量部以下が好ましい。さらに下限については40質量部以上が特に好ましく、上限については80質量部以下が特に好ましい。

本発明においては、(A) 成分および(B) 成分に加えて、(A) 成分および
25 (B) 成分以外のエチレン性不飽和化合物 (C) を、さらに硬化性組成物に含有させることも可能である。

このエチレン性不飽和化合物 (C) の具体例としては、トリメチロールプロパントリ (メタ) アクリル酸エステル、トリスエトキシレーテッドトリメチロールプロパントリ (メタ) アクリル酸エステル、ジトリメチロールプロパンテトラ

- (メタ) アクリル酸エステル、ペンタエリスリトールトリ (メタ) アクリル酸エステル、ペンタエリスリトールテトラ (メタ) アクリル酸エステル、エトキシレーテッドペンタエリスリトールトリ (メタ) アクリル酸エステル、エトキシレーテッドペンタエリスリトールテトラ (メタ) アクリル酸エステル、ジペンタ
- 5 エリスリトールペンタ (メタ) アクリル酸エステル、ジペンタエリスリトールヘキサ (メタ) アクリル酸エステル、ビス (2-アクリロイルオキシエチル) ヒドロキシエチルイソシアヌレート、ビス (2-メタクリロイルオキシエチル) ヒドロキシエチルイソシアヌレート、トリス (2-アクリロイルオキシエチル) イソシアヌレート、トリス (2-メタクリロイルオキシエチル) イソシアヌレート、
- 10 カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールペンタ (メタ) アクリル酸エステル、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサ (メタ) アクリル酸エステル、炭素数2～5の脂肪族炭化水素変性トリメチロールプロパントリアクリレート、炭素数2～5の脂肪族炭化水素変性ジペンタエリスリトールペンタ (メタ) アクリレート、炭素数2～5の脂肪族炭化水素変性ジペンタエリスリトールテトラ
- 15 (メタ) アクリレート等の多官能 (メタ) アクリル酸エステル類；
- ジ (メタ) アクリル酸エチレングリコール、ジ (メタ) アクリル酸1,3-ブチレングリコール、ジ (メタ) アクリル酸1,4-ブタンジオール、ジ (メタ) アクリル酸1,6-ヘキサジオール、ジ (メタ) アクリル酸ノナンジオール、ジ (メタ) アクリル酸ネオペンチルグリコール、ジ (メタ) アクリル酸メチルペン
- 20 タンジオール、ジ (メタ) アクリル酸ジエチルペンタンジオール、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールジ (メタ) アクリル酸エステル、ジ (メタ) アクリル酸テトラエチレングリコール、ジ (メタ) アクリル酸トリプロピレングリコール、ジ (メタ) アクリル酸ポリブチレングリコール、ジ (メタ) アクリル酸トリシクロデカンジメタノール、ジ (メタ) アクリル酸シクロヘキサンジメタ
- 25 ノール、ジ (メタ) アクリル酸ポリエトキシレーテッドシクロヘキサンジメタノール、ジ (メタ) アクリル酸ポリプロポキシレーテッドシクロヘキサンジメタノール、ジ (メタ) アクリル酸ポリエトキシレーテッドビスフェノールA、ジ (メタ) アクリル酸ポリプロポキシレーテッドビスフェノールA、ジ (メタ) アクリル酸水添ビスフェノールA、ジ (メタ) アクリル酸ポリエトキシレーテッド

水添ビスフェノールA、ジ（メタ）アクリル酸ポリプロポキシレーテッド水添ビスフェノールA、ビスフェノキシフルオレンエタノールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコール変性トリメチロールプロパンジ（メタ）アクリレート、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールの ϵ -カプロラクトン付加物（ $n + m = 2 \sim 5$ ）のジ（メタ）アクリル酸エステル、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールの γ -ブチロラクトン付加物（ $n + m = 2 \sim 5$ ）のジ（メタ）アクリル酸エステル、ネオペンチルグリコールのカプロラクトン付加物（ $n + m = 2 \sim 5$ ）のジ（メタ）アクリル酸エステル、ブチレングリコールのカプロラクトン付加物（ $n + m = 2 \sim 5$ ）のジ（メタ）アクリル酸エステル、シクロヘキサンジメタノールのカプロラクトン付加物（ $n + m = 2 \sim 5$ ）のジ（メタ）アクリル酸エステル、ジシクロペンタンジオールのカプロラクトン付加物（ $n + m = 2 \sim 5$ ）のジ（メタ）アクリル酸エステル、ビスフェノールAのカプロラクトン付加物（ $n + m = 2 \sim 5$ ）のジ（メタ）アクリル酸エステル、水添ビスフェノールAのカプロラクトン付加物（ $n + m = 2 \sim 5$ ）のジ（メタ）アクリル酸エステル、ビスフェノールFのカプロラクトン付加物（ $n + m = 2 \sim 5$ ）のジ（メタ）アクリル酸エステル等ジ（メタ）アクリル酸エステル類；

（メタ）アクリル酸2-ヒドロキシエチル、（メタ）アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、（メタ）アクリル酸4-ヒドロキシブチル、（メタ）アクリル酸テトラヒドロフルフリル、（メタ）アクリル酸フェノキシエチル、（メタ）アクリル酸シクロヘキシル、（メタ）アクリル酸イソボルニル、（メタ）アクリル酸ノルボルニル、2-（メタ）アクリロイルオキシメチル-2-メチルビスシクロヘプタン、（メタ）アクリル酸トリメチロールプロパンホルマール、（メタ）アクリル酸2-メチル-2-エチル-1,3-ジオキソラニル、（メタ）アクリル酸アダマンチル、（メタ）アクリル酸ベンジル、（メタ）アクリル酸フェニル、（メタ）アクリル酸ジシクロペンテニル、（メタ）アクリル酸ジシクロペンタニル、（メタ）アクリル酸テトラシクロドデカニル、シクロヘキサンジメタノールモノ（メタ）アクリレート、2-メトキシエチル（メタ）アクリレート、3-メトキシブチル（メタ）アクリレート、メトキシトリエチレングリコール（メタ）アクリレート、ブトキシエチル（メタ）アクリレート、メトキシジプロピレングリ

コール（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリル酸エステル類；

酢酸ビニル、酪酸ビニル、N-ビニルホルムアミド、N-ビニルアセトアミド、N-ビニル-2-ピロリドン、N-ビニルカプロラクタム、アジピン酸ジビニル等のビニルエステルモノマー類；エチルビニルエーテル、フェニルビニルエーテ

5 ル等のビニルエーテル類；

アクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、N,N-ジメチルメタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-メトキシメチルアクリルアミド、N-ブトキシメチルアクリルアミド、N-tert-ブチルアクリルアミド、アクリロイルモルホリン、ヒドロキシエチルアクリルアミド、メチレンビスアクリル

10 アミド等のアクリルアミド類；

フタル酸、コハク酸、ヘキサヒドロフタル酸、テトラヒドロフタル酸、テレフタル酸、アゼライン酸、アジピン酸等の多塩基酸、エチレングリコール、ヘキサ

15 エステルポリ（メタ）アクリレート類；

ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、テトラブロモビスフェノールA等のビスフェノール類とエピクロルヒドリンの縮合反応で得られるビスフェノール型エポキシ樹脂に、（メタ）アクリル酸またはその誘導体を反応させたエポキシ（メタ）アクリレート類；等が挙げられる。

20 これらは1種を単独で、または2種以上を併用して用いることができる。

これらの中でも、耐水性に優れることから、分子内に環状構造を有する化合物が好ましい。この好ましい化合物の具体例としては、ジ（メタ）アクリル酸トリシクロデカンジメタノール、ジ（メタ）アクリル酸ポリエトキシレーテッドビスフェノールA、ジ（メタ）アクリル酸ポリプロポキシレーテッドビスフェノールA、ジ（メタ）アクリル酸ポリエトキシレーテッド水添ビスフェノールA、ジ（メタ）アクリル酸ポリプロポキシレーテッド水添ビスフェノールA、ジ（メタ）アクリル酸ポリエトキシレーテッドシクロヘキサ

25 ジメタノール、ジ（メタ）アクリル酸ポリプロポキシレーテッドシクロヘキサジメタノール、ビス（2-アクリロイルオキシエチル）ヒドロキシエチルイソシアヌレート、トリス

(2-アクリロイルオキシエチル) イソシアヌレート、(メタ) アクリル酸テトラヒドロフルフリル、(メタ) アクリル酸フェノキシエチル、(メタ) アクリル酸シクロヘキシル、(メタ) アクリル酸イソボルニル、(メタ) アクリル酸ノルボルニル、2-(メタ) アクリロイルオキシメチル-2-メチルビスシクロヘプタン、(メタ) アクリル酸トリメチロールプロパンホルマール、(メタ) アクリル酸2-メチル-2-エチル-1,3-ジオキサニル、(メタ) アクリル酸アダマンチル、(メタ) アクリル酸ベンジル、(メタ) アクリル酸フェニル、(メタ) アクリル酸ジシクロペンテニル、(メタ) アクリル酸ジシクロペンタニル、(メタ) アクリル酸テトラシクロデカニル等の化合物類が挙げられる。

- 10 本発明において、(C)成分の使用割合は特に限定されないが、得られる組成物の粘度が低くて光ディスクへの塗布作業性が良好となることから、(A)成分、(B)成分および(C)成分の合計100質量部を基準として5質量部以上が好ましく、組成物が硬化する際の収縮率が低いことから40質量部以下が好ましい。さらに、下限については10質量部以上が特に好ましく、上限については35質量部以下が特に好ましい。

本発明においては、光重合開始剤(D)をさらに硬化性組成物に含有させることにより、紫外線硬化法による硬化物を効率良く得ることができる。

- 光重合開始剤(D)の具体例としては、ベンゾフェノン、4,4-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、2,4,6-トリメチルベンゾフェノン、メチルオルトベンゾイルベンゾエイト、4-フェニルベンゾフェノン、t-ブチルアントラキノン、2-エチルアントラキノン、ジエトキシアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、ベンジルジメチルケタール、1-ヒドロキシシクロヘキシル-フェニルケトン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、2-メチル-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノ-1-プロパノン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)-ブタノン-1、ジエチルチオキサントン、イソプロピルチオキサントン、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド、ビス(2,6-ジメトキシベンゾイル)-2,4,4-トリメチルペンチルホス

フィンオキサイド、ビス（２，４，６－トリメチルベンゾイル）－フェニルホスフィンオキサイド、メチルベンゾイルホルメート等が挙げられる。

例えば、光情報媒体の読み取りに用いるレーザーの波長が３８０～８００ｎｍの範囲である場合には、読み取りに必要なレーザー光が十分に硬化物層（光透過層）を通過するよう、光重合開始剤の種類および使用量を適宜選択して用いることが好ましい。また、得られる硬化物層が青色レーザー光を吸収しないように、短波長感光型光重合開始剤を使用することが特に好ましい。

この短波長感光型光重合開始剤の具体例としては、ベンゾフェノン、２，４，６－トリメチルベンゾフェノン、メチルオルトベンゾイルベンゾエイト、４－フェニルベンゾフェノン、ジエトキシアセトフェノン、２－ヒドロキシ－２－メチル－１－フェニルプロパン－１－オン、ベンジルジメチルケタール、１－ヒドロキシシクロヘキシル－フェニルケトン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、メチルベンゾイルホルメート等が挙げられる。なかでも、硬化物の難黄変性の観点から、ベンゾフェノン、ジエトキシアセトフェノン、２－ヒドロキシ－２－メチル－１－フェニルプロパン－１－オン、１－ヒドロキシシクロヘキシル－フェニルケトン、メチルベンゾイルホルメートが好ましい。

これら光重合開始剤は、１種を単独で、または２種以上を併用して用いることができる。

本発明において、光重合開始剤（Ｄ）の使用量は特に限定されないが、硬化性の観点から（Ａ）成分、（Ｂ）成分および（Ｃ）成分の合計１００質量部を基準として０．００１質量部以上が好ましく、深部硬化性と難黄変性の観点から５質量部以下が好ましい。さらに、下限については０．０１質量部以上が特に好ましく、上限については３質量部以下が特に好ましい。

本発明に使用する硬化性組成物には、その性能を損なわない範囲内で、必要に応じて、例えば、熱可塑性高分子、スリップ剤、レベリング剤、酸化防止剤、光安定剤、紫外線吸収剤、重合禁止剤、シランカップリング剤、無機フィラー、有機フィラー、表面有機化処理した無機フィラー等、公知の添加剤等を適宜配合して用いてもよい。

これらの添加剤の中でも、長期使用に際して、硬化物の黄変を防ぎ、青色レーザーによる光情報媒体の読み込みあるいは書き込みに支障をきたさないようにするため、酸化防止剤や光安定剤を使用することが好ましい。

- この酸化防止剤や光安定剤の具体例としては、例えば、各種市販されている、
- 5 住友化学（株）製スミライザーBHT、スミライザーS、スミライザーBP-76、スミライザーMDP-S、スミライザーGM、スミライザーBBM-S、スミライザーWX-R、スミライザーNW、スミライザーBP-179、スミライザーBP-101、スミライザーGA-80、スミライザーTNP、スミライザーTPP-R、スミライザーP-16、旭電化工業（株）製アデカスタブAO-20、アデカスタブAO-30、アデカスタブAO-40、アデカスタブAO-50、アデカスタブAO-60AO-70、アデカスタブAO-80、アデカスタブAO-330、アデカスタブPEP-4C、アデカスタブPEP-8、アデカスタブPEP-24G、アデカスタブPEP-36、アデカスタブHP-10、アデカスタブ2112、アデカスタブ260、アデカスタブ522A、アデカスタブ329K、アデカスタブ1500、アデカスタブC、アデカスタブ135A、アデカスタブ3010、チバスペシャリティーケミカルズ（株）製チヌビン770、チヌビン765、チヌビン144、チヌビン622、チヌビン111、チヌビン123、チヌビン292、日立化成工業（株）製ファンクリルFA-711M、FA-712HM等が挙げられる（以上、全て商品名）。酸化防止剤や
- 15 光安定剤の添加量は特に限定されないが、（A）成分、（B）成分および（C）成分の合計100質量部を基準として0.001～2質量部の範囲内で添加することが好ましく、0.01～1質量部の範囲内がさらに好ましい。

- 本発明に使用する硬化性組成物の粘度に関して、短時間のスピンコートで膜厚100 μ mを得る為には25℃における組成物の粘度は1000mPa \cdot s以上
- 25 であること好ましく、移液の容易さの観点から10000mPa \cdot s以下であることが好ましい。さらに、下限については2000Pa \cdot s以上が特に好ましく、上限については8000mPa \cdot s以下が特に好ましい。

この粘度が1000mPa \cdot s以上であれば、一度の塗布で100 μ m程度の均一な膜厚を形成するのが容易になり、2度または3度と重ねて塗布する必要が

なくなり、生産性が向上する傾向にある。また、粘度が $10000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下であれば、組成物のろ過に長時間を必要とせず、スピコートで $100\text{ }\mu\text{m}$ 程度の均一な膜厚を形成するのに、振り切り回転時間を長くする必要がなくなり、また、振り切り時間を短くするために振り切り回転数を極端に高くする必要がなくなるので、塗布ムラ等の欠陥が発生し難くなり、生産性が向上する傾向にある。

硬化性組成物を用いた光透過層の形成方法は、特に限定されないが、生産性に優れたスピコート法による塗布方法が好ましい。

本発明の光情報媒体は、以上説明した活性エネルギー線硬化性組成物を、 25°C における弾性率が 600 MPa 以上となるまで硬化させた硬化物を光透過層として備えるものである。この弾性率が 600 MPa を下回ると、光透過層が耐擦傷性に劣る傾向にあり、傷がついた場合はその傷がレーザー光による記録／再生エラーの原因となる。さらに本発明において、この光透過層の弾性率は 1300 MPa 以下である。耐擦傷性を高めるためにこの弾性率を 1300 MPa を超える高い値にすると、硬化収縮が大きくなる傾向にあり、得られる光情報媒体の反りが大きくなり易く、この反りが大きいと、レーザー光による記録／再生エラーの原因となる。

また、この光透過層を構成する硬化物は、保存安定性の点から、引張降伏強さが 20 MPa 以上であることが好ましい。引張降伏強さが 20 MPa 以上であれば、応力がかかった場合も塑性変形が起こり難く、反り角などの機械特性が劣化し難くなる。さらに、この引張降伏強さは、 30 MPa 以上であることが特に好ましい。

硬化性組成物を硬化させる手段としては、光エネルギー照射、例えば α 、 β および γ 線などの活性エネルギー線を公知の方法で硬化性組成物に照射することにより行えばよい。特に、紫外線を用いることが好ましい。紫外線発生源としては、実用性、経済性の面から、一般に使用されている紫外線ランプを用いることが好ましい。紫外線ランプの具体例としては、ケミカルランプ、低圧水銀ランプ、高圧水銀ランプ、超高圧水銀ランプ、キセノンランプ、メタルハライドランプ、マイクロウェーブランプ等が挙げられる。光エネルギー照射の雰囲気は、空気中でもよいし、窒素、アルゴン等の不活性ガス中でもよい。また、硬化性組成物を、

25℃における弾性率600MPa以上となるまで硬化させる為には、反応率を91%以上にして硬化させることが好ましい。より好ましくは、反応率は95%以上である。この反応率については、ゲル分率の測定や赤外分光法等の公知の手法により測定可能である。

- 5 光透過層の厚さは、層表面に付着する塵埃による光学的な影響を抑制する点から、30μm以上が好ましい。また、硬化性組成物の収縮による反りを抑制する点から300μm以下が好ましい。

- 光透過層には、記録光および／または再生光が入射するが、その光としては通常はレーザー光を利用する。レーザー光の波長は特に限定されないが、300～
10 800nmの範囲から選択することが好ましい。記録密度の観点からは、波長ができるだけ短いことが好ましいが、紫外線領域の光を利用すると光透過層が黄変劣化する傾向にある。したがって、記録密度と光透過層の耐久性のバランスの観点から、記録光および／または再生光としては、400nm近傍のレーザー光を利用することが好ましい。

- 15 光透過層は前記レーザー光に対して透明であることが要求されるが、例えば、400nm近傍の波長の光に対して80%以上の透過率を有することが、記録および／または再生時のエラーを抑制する点から好ましく、85%以上の透過率を有することがより好ましい。

- 本発明の光情報媒体は、記録再生波長または再生波長 λ と記録再生用対物レンズの開口数NAの関係について、 $\lambda/NA \leq 680$ である光学記録再生システム
20 で使用することが好ましい。さらに、この波長 λ と開口数NAの関係は、 $\lambda/NA \leq 580$ であることが特に好ましい。

また、本発明の光情報媒体は、その反り角が±0.35度以内であることが好ましく、±0.3度以内であることがより好ましい。

- 25 以下、本発明について、実施例を用いてさらに詳細に説明する。

〔合成例1〕〔ウレタンジアクリレート(UA1:A成分)の製造〕

(1) 攪拌機、温度調節器、温度計および凝縮器を備えた内容積5リットルの三つ口フラスコに、イソホロンジイソシアネート1110g、およびジブチル錫ジラウレート0.34gを仕込んで、ウォーターバスで内温が70℃になるよ

うに加熱した。

- (2) 2-ヒドロキシエチルアクリレート 1172 g とヒドロキノンモノメチルエーテル 1.1 g を均一に混合溶解させた液を側管付きの滴下ロートに仕込み、この滴下ロート内の液を、上記(1)で調製したフラスコ中の内容物を攪拌しつつ、フラスコ内温を 65～75℃に保ちながら、6時間等速滴下により滴下し、同温度で6時間攪拌して反応させて、ウレタンジアクリレートを製造した。反応の終点は残存イソシアネート当量の測定により、1%未満であることを確認し、ウレタンジアクリレート(UA1)を得た。

〔合成例2〕〔ウレタンジアクリレート(UA2：A成分)の製造〕

- 10 (1) 合成例1と同様のフラスコに、ビス(4-イソシアナトシクロヘキシル)メタン 1324 g、およびジブチル錫ジラウレート 0.37 g を仕込んで、ウォーターバスで内温が 70℃になるように加熱した。

- 15 (2) 2-ヒドロキシエチルアクリレート 1172 g とヒドロキノンモノメチルエーテル 1.2 g を均一に混合溶解させた液を側管付きの滴下ロートに仕込み、この滴下ロート内の液を、上記(1)で調製したフラスコ中の内容物を攪拌しつつ、フラスコ内温を 65～75℃に保ちながら、6時間等速滴下により滴下し、同温度で6時間攪拌して反応させて、ウレタンジアクリレートを製造した。反応の終点は残存イソシアネート当量の測定により、1%未満であることを確認し、ウレタンジアクリレート(UA2)を得た。

20 〔合成例3〕〔ウレタンジアクリレート(UA3：B成分)の製造〕

- (1) 合成例1と同様のフラスコに、ビス(4-イソシアナトシクロヘキシル)メタン 1324 g、およびジブチル錫ジラウレート 0.5 g を仕込んで、ウォーターバスで内温が 40℃になるように加熱した。

- 25 (2) ポリカプロラクトンジオール(ダイセル化学(株)製、商品名プラクセル 205、平均分子量 530) 1325 g を側管付きの滴下ロートに仕込み、この滴下ロート内の液を、上記(1)で調製したフラスコ中の内容物を攪拌しつつ、フラスコ内温を 35～45℃に保ちながら、4時間等速滴下により滴下し、同温度で2時間攪拌して反応させた。

- (3) 次いで、フラスコ内容物の温度を 50℃に上げ、同温度で1時間攪拌保

持し、別の滴下ロートに仕込んだ2-ヒドロキシエチルアクリレート580gと
5 ハイドロキノンモノメチルエーテル1.6gを均一に混合溶解させた液を、フラ
スコ内温55～65℃に保ちながら、2時間等速滴下により滴下した。その後、
フラスコ内容物の温度を70～80℃に保って4時間反応させて、ウレタンジア
クリレートを製造した。反応の終点は残存イソシアネート当量の測定により、
1%未満であることを確認し、ウレタンジアクリレート(UA3)を得た。この
ウレタンジアクリレート(UA3)について、ゲルパーミエーションクロマトグ
ラフィー(以下「GPC」と略記)を用いて標準ポリスチレン換算の重量平均分
子量を測定したところ、4100であった。

10 〔合成例4〕〔ウレタンジアクリレート(UA4:B成分)の製造〕

(1) 合成例1と同様のフラスコに、イソホロンジイソシアネート1110g、
およびジブチル錫ジラウレート0.6gを仕込んで、ウォーターバスで内温が7
0℃になるように加熱した。

(2) ポリカーボネートジオール(旭化成(株)製、商品名CX-4710、
15 平均分子量1002)2505gを側管付きの滴下ロートに仕込み、この滴下
ロート内の液を、上記(1)で調製したフラスコ中の内容物を攪拌しつつ、フラ
スコ内温を65～75℃に保ちながら、4時間等速滴下により滴下し、同温度で
2時間攪拌して反応させた。

(3) 次いで、フラスコ内容物の温度を60℃に下げ、別の滴下ロートに仕込
20 んだ2-ヒドロキシエチルアクリレート580gとハイドロキノンモノメチル
エーテル2.1gを均一に混合溶解させた液を、フラスコ内温を55～65℃に
保ちながら、2時間等速滴下により滴下した。その後、フラスコ内容物の温度を
75～85℃に保って4時間反応させて、ウレタンジアクリレートを製造した。
反応の終点は残存イソシアネート当量の測定により、1%未満であることを確認
25 し、ウレタンジアクリレート(UA4)を得た。このウレタンジアクリレート
(UA4)について、GPCを用いて標準ポリスチレン換算の重量平均分子量を
測定したところ、7000であった。

以下の実施例においては、合成例1～4で得た各化合物を使用して、光透過層
を有する光情報媒体を製造する。なお、以下の記載において「部」は重量基準で

ある。

[実施例 1]

(1) 活性エネルギー線硬化性組成物の調製

(A) 成分として合成例 1 で得たウレタンジアクリレート (UA 1) 15 部、
5 (B) 成分として合成例 3 で得たウレタンジアクリレート (UA 3) 50 部、
(C) 成分として、トリス (2-アクリロイルオキシエチル) イソシアヌレート
10 部およびテトラヒドロフルフリルアクリレート 25 部、(D) 成分として 1-
ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン 3 部を混合溶解し、活性エネルギー
線硬化性組成物を得た。この組成物は、無色透明であり、粘度が常温 (2
10 5℃) で約 3000 mPa・s の粘稠な液状を呈していた。

(2) 評価用光情報媒体の作製および評価

ポリカーボネート樹脂を射出成型して、中心に直径 15 mm の穴を有する情報
を担持した透明円盤状ポリカーボネート基板 (直径 12 cm、板厚 1.1 mm)
を得た。この基板上に、アルミニウムを膜厚 50 nm となるようにスパッタリン
15 グし、鏡面アルミ反射膜を形成した。次いで、このアルミ反射膜上に、先に調製
した硬化性組成物をスピncerコーターを用いて平均膜厚 100 μm となるように塗
布した。この塗膜を、ランプ高さ 10 cm の高圧水銀灯 (120 W/cm) によ
り、積算光量 1000 mJ/cm² のエネルギー量で硬化させて、硬化物層 (光
透過層) を有する光情報媒体を得た。

20 得られた光情報媒体について、20℃、50%RH 環境下、小野測器 (株) 製 LM-1200
を用いて、半径 23 mm から 58 mm の径方向にかけて 8 箇所 (5
mm 間隔) の位置で、それぞれ前測定箇所からの移動量と基準面からの位置差を
元に各位置の反り角を計算し、その最大値を反り角としたところ、反り角は -0.
2 度であった。さらに、この光情報媒体を 80℃、80%RH の環境条件下に 5
25 0 時間放置した後、取り出して、20℃、50%RH 環境条件下に 48 時間放置
し、再び反り角を測定したところ、反り角は 0 度であり、良好な機械特性を示し
た。なお、反り角の範囲は初期および耐久試験後ともに、-0.35~0.35 度を
許容範囲とした。

また、顕微鏡にて 800 倍の倍率でアルミ反射膜を観察したところ、白化やピ

ンホール等の腐食は発生しておらず、良好な保護性能を示した。

(3) 硬化物の引張試験および透明性評価

同様にして得た光情報媒体のアルミ反射膜上から硬化物層を剥離し、得られた透明膜について、試験機（オリエンテック社製、商品名TRM-100型テンシ
5 ロン）を用いて引張試験を実施した。試験片サイズは0.1mm×60mm×10mmとし、雰囲気温度25℃にて、JIS7127-1989に基づいた試験方法で評価したところ、引張弾性率720MPa、引張降伏強さ49MPaであった。なお、この引張試験により、明確な降伏点が見られない場合には、引張耐力を引張降伏強さとみなした。この引張耐力を決定するための永久歪は0.
10 5%とした。

また同様にして得た透明膜について、分光光度計（日立製作所（株）製、商品名U-3400）を用いて、空気をリファレンスとして波長400nmでの光線透過率を測定したところ88%であり、良好な光透過率であった。なお、光透過率は80%以上を許容範囲とした。

15 (4) 耐擦傷性評価

反射膜を設けなかったこと以外は前記(2)と同様にして、硬化物層を有する光情報媒体を作製し、テーバーアブレーサーを用いて硬化物層の耐擦傷試験を行った。ここでは、テーバー磨耗輪としてCS10Fを用い、荷重500g、1000回転の条件で実施した。初期のヘイズ値と試験後のヘイズ値をヘイズメー
20 ターで測定し、その差をデルタヘイズとして評価したところ8%であり、良好な耐擦傷性を示した。なお、デルタヘイズは15%以下を許容範囲とした。

[実施例2～5、比較例1～4]

表1の実施例2～5および比較例1～4の欄に示す硬化性組成物を用いたこと以外は、実施例1と同様にして、硬化性組成物、光情報媒体を作製し、評価した。
25 結果を表1に示す。

[比較例5]

実施例1の(2)と同様の透明円盤状ポリカーボネート基板を用意し、反射膜は設けずに、この基板上に、厚さ70μmのポリカーボネートシート（分子量40000のポリカーボネートを流延法によりシート化したもの）を、厚さ30μ

mのアクリル系粘着剤層を介して接着し、合計100 μ m膜厚の光透過層を有する光情報媒体を得た。この光情報媒体のシートの耐擦傷性を実施例1の(4)と同様に評価したところ、デルタヘイズは30%であり、非常に傷つきやすく実用的でないことがわかった。

5

表 1

			実施例					比較例				
			1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
硬化性組成物	(A)成分	UA1	15		20		15		60			シート使用
		UA2		10		25						
	(B)成分	UA3	50		45	45		50				
		UA4		55			65			60		
	(C)成分	UK6105						20			10	
		TAIC	10	10	10				10			
		TMPTA					10				45	
		NPGDA									40	
		TCDA			10			15				
		THFA	25	25	15	20		15	25	30	5	
		IBXA				10			5	10		
		C9DA					10					
	(D)成分	HCPK	3				2	3	3	3		
		HMPP		3								
		MBF			3							
		DEAP				3						
		BNP					1				6	
		EPA									3	
	組成物粘度(mPa・s)		3000	6000	4000	2500	5000	5000	4800	2200	25	
評価結果	光線透過率(%)		88	88	88	88	88	85	89	89	57	
	引張弾性率(Mpa)		720	640	1230	810	960	1500	1350	580	2000	
	引張降伏強さ(Mpa)		49	40	67	45	51	73	65	18	40	
	初期反り角(度)		-0.2	-0.2	0	-0.2	-0.1	0.3	0.4	-0.2	注1	
	試験後反り角(度)		0	-0.2	0.2	0	0.1	0.9	0.9	-0.6	注1	
	保護性能		良	良	良	良	良	良	良	良	良	
	デルタヘイズ(%)		8	12	7	8	8	9	7	20	7	30

表1中の略号は、以下の通りである。

注1：反り角が測定装置の測定可能範囲(±1度)を大きく越え、測定不可能

UK6105 : 三菱レイヨン (株) 製ビスフェノールA型エポキシアクリレート

TAIC : トリス (2-アクリロイルオキシエチル) イソシアヌレート

TMPTA : トリメチロールプロパントリアクリレート

NPGDA : ネオペンチルグリコールジアクリレート

5 TCDA : トリシクロデカンジメタノールジアクリレート

THFA : テトラヒドロフルフリルアクリレート

IBXA : イソボルニルアクリレート

C9DA : 1,9-ノナンジオールジアクリレート

HCPK : 1-ヒドロキシ-シクロヘキシルフェニルケトン

10 HMPP : 2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン

MBF : メチルベンゾイルホルメート

DEAP : ジエトキシアセトフェノン

BNP : ベンゾフェノン

EPA : p-ジメチルアミノ安息香酸エチル

15 表1に示す評価結果から明らかなように、実施例1～5では、いずれの評価項目においても良好な結果が得られた。

一方、比較例1、2および4では、硬化物(光透過層)の引張弾性率が1300MPaを越え、硬化収縮が大きくなりすぎ、光情報媒体の初期の反り角が大きくなった。さらに高温高湿の保存試験を実施すると硬化物が収縮する方向に動き、
20 反り角がより大きくなった。また、比較例3では、硬化物(光透過層)の引張弾性率が600MPaを下回り、初期の反り角は小さいが、耐擦傷性に劣っていた。さらに、引張降伏強さが20MPaを下回っており、高温高湿の保存試験を行ったところ塑性変形を起こし、光情報媒体がポリカーボネート基材側に大きく変化してしまった。また、比較例5は、従来のポリカーボネートシートを用いたもの
25 であり、非常に傷つきやすく実用的でないことがわかった。

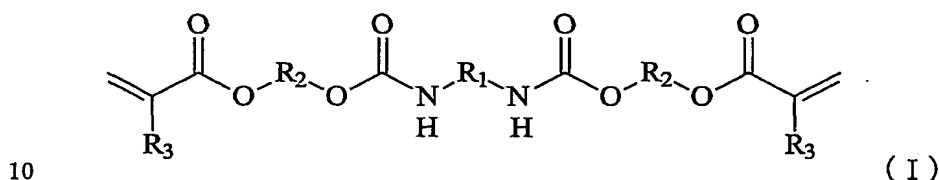
産業上の利用の可能性

以上示した通り、本発明によれば、優れた透明性を有し、かつ優れた耐磨耗性、記録膜保護性能、および機械特性を有する光透過層(硬化物層)を備えた光情報

媒体を提供できる。本発明の光情報媒体は、再生専用光ディスク、光記録ディスク等の各種の光情報媒体として有用であり、例えば、 $100\mu\text{m}$ 程度の光透過層を有する高密度型光情報媒体とし、青色レーザーを用いて読み取りおよび／または書き込みを行う光情報媒体として極めて有用である。

請求の範囲

1. 支持基体上に情報記録面を有し、この情報記録面上に光透過層を有し、この光透過層を通して記録光および／または再生光が入射するように使用される光情報媒体であって、前記光透過層が、下記一般式（I）で表されるウレタンジ（メタ）アクリレート化合物（A）と、該化合物（A）以外のウレタンジ（メタ）アクリレート化合物（B）とを含有する活性エネルギー線硬化性組成物の硬化物であり、該硬化物の25℃における引張弾性率が600MPa以上1300MPa以下、且つ波長400nmにおける光透過率が80%以上であることを特徴とする光情報媒体。



（式中、R₁は脂環式ジイソシアネート残基を示し、R₂はアルキレン基、若しくは、シクロアルキル基またはエステル結合を含む有機基を示し、R₃は水素原子またはメチル基を示す。）

2. 硬化物の25℃における引っ張り降伏強さが、20MPa以上である請求項1記載の光情報媒体。

3. ウレタンジ（メタ）アクリレート化合物（B）の重量平均分子量が、1000～10000の範囲内である請求項1記載の光情報媒体。

4. 活性エネルギー線硬化性組成物において、一般式（I）で表されるウレタンジ（メタ）アクリレート化合物（A）の含有量が5～30質量部、（A）以外のウレタンジ（メタ）アクリレート化合物（B）の含有量が30～90質量部、両ウレタンジ（メタ）アクリレート化合物（A）および（B）以外のエチレン性不飽和化合物（C）の含有量が5～40質量部〔（A）成分、（B）成分および（C）成分の合計100質量部〕である請求項1記載の光情報媒体。

5. 活性エネルギー線硬化性組成物が、ベンゾフェノン、ジエトキシアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-ヒドロキシシクロヘキシル-フェニルケトン、および、メチルベンゾイルホ

ルメートからなる群より選ばれる少なくとも1種の光重合開始剤(D)を含有する請求項1記載の光情報媒体。

6. 光透過層の厚さが $30 \sim 300 \mu\text{m}$ である請求項1記載の光情報媒体。

7. 記録再生波長および／または再生波長 λ と記録再生用対物レンズの開口数NAの関係が、 $\lambda / \text{NA} \leq 680$ である光学記録再生システムで使用される
5 請求項1記載の光情報媒体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/02763

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ G11B7/24

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ G11B7/24

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 11-66618 A (Sony Corp.), 09 March, 1999 (09.03.99), Full text (Family: none)	1-7
Y	JP 2000-339761 A (TDK Corp.), 08 December, 2000 (08.12.00), Full text (Family: none)	1-6
Y	JP 2002-501556 A (DSM N.V., JSR Corp., Nippon Tokushu Coating Kabushiki Kaisha), 15 January, 2002 (15.01.02), Full text & WO 98/36325 A1 & JP 10-287718 A & EP 0960355 A1 & CN 1252136 T	1-7

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
06 May, 2003 (06.05.03)

Date of mailing of the international search report
20 May, 2003 (20.05.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/02763

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 4-261418 A (Dainippon Ink And Chemicals, Inc., NKK Corp.), 17 September, 1992 (17.09.92), Full text (Family: none)	1,3-6
Y	JP 10-7751 A (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 13 January, 1998 (13.01.98), Full text (Family: none)	1,3-6
Y	JP 2-3133 A (Teijin Ltd.), 08 January, 1990 (08.01.90), Full text & DE 3887304 D & EP 0321704 A2 & US 5039532 A1 & DE 3887304 C	1,3-6
Y	JP 5-140254 A (Dainippon Ink And Chemicals, Inc., NKK Corp.), 08 June, 1993 (08.06.93), Full text (Family: none)	1,4-6
Y	JP 5-132534 A (Dainippon Ink And Chemicals, Inc., NKK Corp.), 28 May, 1993 (28.05.93), Full text (Family: none)	1,4-6
A	JP 8-235638 A (Sony Corp., Sony Disc Technology Inc.), 13 September, 1996 (13.09.96), Full text (Family: none)	1,4-6
A	JP 11-273147 A (Sony Corp.), 08 October, 1999 (08.10.99), Full text & JP 14-42376 A	1-7
P,Y	JP 2002-109785 A (Dainippon Ink And Chemicals, Inc.), 12 April, 2002 (12.04.02), Full text (Family: none)	1,4-6
P,Y	JP 2002-230837 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 16 August, 2002 (16.08.02), Full text (Family: none)	1,4-6
P,Y	JP 2002-230834 A (TDK Corp.), 16 August, 2002 (16.08.02), Full text (Family: none)	1-7

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl ⁷ G11B 7/24		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl ⁷ G11B 7/24		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2003年 日本国実用新案登録公報 1996-2003年 日本国登録実用新案公報 1994-2003年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 11-66618 A (ソニー株式会社) 1999. 03. 09, 全文 (ファミリーなし)	1-7
Y	JP 2000-339761 A (ティーディーケイ株式会社) 2000. 12. 08, 全文 (ファミリーなし)	1-6
Y	JP 2002-501556 A (ディーエスエム エヌ. ブイ.、ジェイエスアール株式会社、 日本特殊コーティング株式会社) 2002. 01. 15, 全文 & WO 98/36325 A1	1-7
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願 の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 06. 05. 03	国際調査報告の発送日 20.05.03	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 岩崎 伸二 電話番号 03-3581-1101 内線 3550	

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
	& JP 10-287718 A & EP 0960355 A1 & CN 1252136 T	
Y	JP 4-261418 A (大日本インキ化学工業株式会社、日本鋼管株式会社) 1992. 09. 17, 全文 (ファミリーなし)	1, 3-6
Y	JP 10-7751 A (日本化薬株式会社) 1998. 01. 13, 全文 (ファミリーなし)	1, 3-6
Y	JP 2-3133 A (帝人株式会社) 1990. 01. 08, 全文 & DE 3887304 D & EP 0321704 A2 & US 5039532 A1 & DE 3887304 C	1, 3-6
Y	JP 5-140254 A (大日本インキ化学工業株式会社、日本鋼管株式会社) 1993. 06. 08, 全文 (ファミリーなし)	1, 4-6
Y	JP 5-132534 A (大日本インキ化学工業株式会社、日本鋼管株式会社) 1993. 05. 28, 全文 (ファミリーなし)	1, 4-6
A	JP 8-235638 A (ソニー株式会社、株式会社ソニー・ディスクテクノロジー) 1996. 09. 13, 全文 (ファミリーなし)	1, 4-6
A	JP 11-273147 A (ソニー株式会社) 1999. 10. 08, 全文 & JP 14-42376 A	1-7
PY	JP 2002-109785 A (大日本インキ化学工業株式会社) 2002. 04. 12, 全文 (ファミリーなし)	1, 4-6
PY	JP 2002-230837 A (旭硝子株式会社) 2002. 08. 16, 全文 (ファミリーなし)	1, 4-6
PY	JP 2002-230834 A (ティーディーケイ株式会社) 2002. 08. 16, 全文 (ファミリーなし)	1-7